



Express Mail Label No. EV 274366171 US

PATENT  
Docket No. H 5138 PCT/US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Burg, et al. Art Unit: 1751  
Appl. No.: 10/694,549 Examiner:  
Filed: October 27, 2003 Customer No.: 00423  
Confirm. No.: 2417  
Title: DETERGENT SHAPED BODIES WITH VISCOELASTIC PHASE


CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop Missing Parts  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicants submit the Certified Priority Document DE 101 20  
441.8 for this application.

Respectfully submitted,

  
Glenn E.J. Murphy  
(Reg. No. 33,539)  
Attorney for Applicants  
610-278-4926

GEM/img  
Enclosure

Henkel Corporation  
Law Department  
2500 Renaissance Boulevard, Suite 200  
Gulph Mills, PA 19406



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 101 20 441.8

**Anmeldetag:** 25. April 2001

**Anmelder/Inhaber:** Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Waschmittelformkörper mit viskoelastischer Phase

**IPC:** C 11 D 17/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. November 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Stark'.

Stark

Henkel KGaA  
VTP  
Semrau / BL  
23.04.2001

---

**Patentanmeldung**  
**H 5138**  
**“Waschmittelformkörper mit viskoelastischer Phase”**

---

Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, welche mindestens eine viskoelastische Phase aufweisen.

Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper sind im Stand der Technik breit beschrieben und haben sich aufgrund ihrer Vorteile auch im Handel und beim Verbraucher durchgesetzt.

Die übliche Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern umfaßt die Herstellung partikelförmiger Vorgemische, die durch dem Fachmann bekannte Tablettierverfahren zu Tabletten verpreßt werden. In der Wasch- oder Reinigungsmittelherstellung lassen sich die Ausgangssubstanzen regelmäßig nicht direkt tablettieren, sondern müssen durch vorgelagerte Verfahrensschritte, beispielsweise Granulation, in eine tablettierbare Form überführt werden, was zusätzlichen Zeit- und Kostenaufwand bedeutet. Insbesondere die Einarbeitung von Tensiden ist in dieser Hinsicht problematisch, wobei sich bei den anionischen Tensiden zusätzlich das Problem stellt, daß die bei der Herstellung der Tenside anfallende Säureform der Aniontenside durch weitere Neutralisationsschritte erst in die Aktivsubstanz (das Salz) überführt werden muß.

Zusätzlich bedingt die Angebotsform der verpreßten Tablette, daß die Inhaltsstoffe in direkter physikalischer Nähe zueinander stehen, was bei miteinander unverträglichen Substanzen zu unerwünschten Reaktionen, Instabilitäten, Inaktivitäten oder Verlust an Aktivsubstanz führt.

Zur Lösung der vorstehend genannten Probleme wurde im Stand der Technik vorgeschlagen, mehrphasige Tabletten bereitzustellen, bei denen mehrere Schichten aufeinander gepreßt werden. Dies hat aber den Nachteil, daß die unteren Schichten einer mehrfachen Druckbelastung ausgesetzt sind, was zu verschlechterter Löslichkeit führt. Außerdem wurden die genannten Probleme damit nicht vollständig gelöst, da mehr als dreischichtige Tabletten mit vernünftigem technischem Aufwand nicht hergestellt werden können.

Ein weiterer Lösungsansatz ist den internationalen Patentanmeldungen **WO99/06522 A1**, **WO99/27063 A1** und **WO99/27067 A1** zu entnehmen. Hier wird vorgeschlagen, Tabletten aus verpreßten und nicht-verpreßten Anteilen bereitzustellen und druckempfindliche Substanzen in die nicht-verpreßten Anteile zu inkorporieren. Nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung **WO99/27064 A1** kommt dabei als nicht-verpreßte Phase auch eine "gelatinöse" Phase in Betracht, welche aus Flüssigkeiten durch den Zusatz von Verdickungsmitteln gewonnen wird. Dies hat den Nachteil, daß Substanzen, welche im Wasch- oder Reinigungsprozeß keine Wirkung entfalten (Verdicker) eingesetzt werden müssen, welche Mehrkosten ohne Zusatznutzen bewirken.

Es bestand daher nach wie vor das Bedürfnis, verbesserte Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bereitzustellen, die ein Höchstmaß an mechanischer Stabilität mit guter Löslichkeit verbinden und die Einarbeitung miteinander unverträglicher Inhaltsstoffe gestatten. Hierbei sollten Produkte bereitgestellt werden, die die Konvienz und Leistungsfähigkeit (gute Waschleistung durch hohen Tensidanteil) eines gelförmigen Waschmittels mit der Verbraucherfreundlichkeit der Angebotsform "Tablette" kombinieren. Zusätzlich sollte die bereitzustellende Angebotsform die Möglichkeit eröffnen, auf vorgelagerte Konfektionierungsschritte weitgehend verzichten zu können. Insbesondere sollte dabei der Einsatz der Aniontenside in ihrer Säureform möglich sein, ohne daß diese vorher in Neutralisatgranulate überführt werden müssen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform ein Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, umfassend eine viskoelastische Phase, die bezogen auf ihr Gewicht 40 bis 85 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat(e) enthält und deren Speichermodul bei 20°C zwischen 40.000 und 800.000 Pa beträgt.

Viskoelastische Stoffe sind im Bereich zwischen Feststoffen und Flüssigkeiten einzuordnen. Während für einen ideal-elastischen Festkörper bei beliebigen Deformationen die Spannung direkt proportional der Dehnung und unabhängig von der Deformationsgeschwindigkeit ist (Hooke'sches Gesetz), gilt für eine ideal-viskose Flüssigkeit das Newton'sche Gesetz, d.h. die Spannung in einem linearen Schergefälle ist proportional der Deformationsgeschwindigkeit, jedoch unabhängig vom Betrag der Deformation.

Viskoelastische Stoffe besitzen sowohl viskoses als auch elastisches Verhalten, wobei der elastische Anteil an einer auf einen viskoelastischen Stoff wirkenden Deformation durch das Speichermodul beschrieben wird, während der viskose Anteil als Verlustmodul bezeichnet wird. Das Speichermodul  $G'$  sowie das Verlustmodul  $G''$  lassen sich mit der pro Schwingungsperiode reversibel gespeicherten bzw. irreversibel dissipierten Deformationsarbeit korrelieren.

Die Bestimmung der elastischen bzw. viskosen Anteile einer Reaktion viskoelastischer Substanzen auf definierte Geschwindigkeitsgefälle gelingt in Schwingungviskosimetern mit einem Couette-Meßsystem. Diese Meßsysteme können unterschiedlich aufgebaut sein. Je nach Viskosität und

Menge der zu untersuchenden Substanz können Zylinder/Zylinder-Meßsysteme, Platte/Platte-Meßsysteme oder Kegel/Platte-Meßsysteme eingesetzt werden.

Bei einem coaxialen Zylinder-Meßsystem wird der Außenzylinder einer oszillierenden Bewegung unterworfen, wobei sich die Winkelgeschwindigkeit des Außenzylinders sinusartig mit der Zeit verändert. Eine im Ringspalt zwischen Außenzylinder und Innenzylinder befindliche Substanz bekommt vom Außenzylinder ein je nach Frequenz und Amplitude oszillierend veränderliches Geschwindigkeitsgefälle aufgeprägt. Dann kann am Innenzylinder ein resultierendes Schubspannungssignal gemessen werden, das mit gleicher Frequenz schwankt, aber eine andere Amplitude aufweist und in Bezug auf das Eingangssignal am Außenzylinder mehr oder weniger stark phasenverschoben ist. Die Unterschiede zwischen dem Eingangssignal am Außenzylinder und dem Ausgangssignal am Innenzylinder werden unter anderem von der elastischen Komponente beeinflusst.

Die mathematische Behandlung der Daten erlaubt die Bestimmung des Speichermoduls  $G'$  und des Verlustmoduls  $G''$ .  $G'$  ist ein Maß für die in der Meßsubstanz gespeicherte Energie und damit für die elastische Komponente, während  $G''$  ein Maß für die im viskosen Fließen in Wärme umgesetzte und damit verlorene Energie ist.

Speicher- und Verlustmodul-Messungen lassen sich in coaxialen Zylinder-Systemen beispielsweise mit einem HAAKE Rotovisco RV 20 mit dem Meßsystem CV 100 bei 20°C (Couette-System) computerunterstützt durchführen.

Bei dem Meßsystem aus zwei gegenüberliegenden Platten läßt sich eine Platte einer oszillierenden Bewegung unterwerfen, wobei sich die Geschwindigkeit der Platte sinusartig mit der Zeit verändert. Eine im Spalt zwischen den Platten befindliche Substanz bekommt von der Erregerplatte ein je nach Frequenz und Amplitude oszillierend veränderliches Geschwindigkeitsgefälle aufgeprägt. Dann kann an der Meßplatte ein resultierendes Schubspannungssignal gemessen werden, das mit gleicher Frequenz schwankt, aber eine andere Amplitude aufweist und in Bezug auf das Eingangssignal an der Erregerplatte mehr oder weniger stark phasenverschoben ist. Die Unterschiede zwischen dem Eingangssignal an der Erregerplatte und dem Ausgangssignal an der Meßplatte werden unter anderem von der elastischen Komponente beeinflusst.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurden die Messungen der Größen  $G'$  und  $G''$  mit dem Rheometer UDS 2000 von Paar Physika nach dem Meßsystem Platte-Platte 25 mm, 2 mm Spalt, bei 20°C durchgeführt.

Vorzugsweise liegt der Verlustmodul der viskoelastischen Phase innerhalb engerer Grenzen. Hier sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der Spei

cherm modul der viskoelastischen Phase bei 20°C 50.000 bis 750.000 Pa, vorzugsweise 60.000 bis 700.000 Pa, besonders bevorzugt 70.000 bis 650.000 Pa und insbesondere 80.000 bis 600.000 Pa beträgt.

In besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Produkten ist der Verlustmodul kleiner als der Speichermodul, d.h.  $G' > G''$ . Hier sind solche erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der Speichermodul der viskoelastischen Phase bei 20°C mindestens doppelt so groß, vorzugsweise mindestens viermal so groß ist wie der Verlustmodul.

Wie bereits weiter oben erwähnt, kann bei der Messung an viskoelastischen Stoffen an der Meßfläche (zweite Platte oder Innenzylinder) ein resultierendes Schubspannungssignal gemessen werden, das mit gleicher Frequenz schwankt, aber eine andere Amplitude aufweist und in Bezug auf das Eingangssignal am Außenzylinder mehr oder weniger stark phasenverschoben ist. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bereitgestellt, bei denen die Phasenverschiebung der viskoelastischen Phase 0 bis 30°, vorzugsweise 0 bis 20° und insbesondere  $\leq 17^\circ$  beträgt.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper liegt darin, daß die Vorteile eines gelförmigen Waschmittels (gute Waschleistung durch hohen Tensidanteil) mit der bequemen Handhabbarkeit fester Angebotsformen kombiniert werden können. Hierbei liegt die viskoelastische Phase unter gewöhnlichen Lagerbedingungen in einer nahezu festen Konsistenz vor, ohne unter Waschbedingungen die für Gelwaschmittel übliche gute Löslichkeit einzubüßen. Weitere generelle Vorteile bei dieser Art von Waschmittel liegen in dem Verzicht einer Trocknung der tensidhaltigen Phase nach der Neutralisation der Ausgangsfettsäuren (z.B. ABS) und der größeren Rezepturflexibilität. Mit besonderem Vorteil enthält die viskoelastische Phase daher große Mengen an Tensid(en), vorzugsweise anionische(s) Tensid(e). Hier sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die viskoelastische Phase bezogen auf ihr Gewicht 40 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 85 Gew.-% und insbesondere 65 bis 82 Gew.-% Tensid(e) enthält.

In Textilwaschmitteln sind die Aniontenside die wichtigste Tensidklasse, während diese in Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen nur eine untergeordnete Bedeutung besitzen. Mit besonderem Vorteil werden daher in erfindungsgemäßen Produkten, die für die Textilwäsche bereitgestellt werden, anionische Tenside eingesetzt. Hier ist es von besonderem Vorteil, daß die Erfindung den Einsatz nicht neutralisierter Rohstoffe ermöglicht, die direkt zur viskoelastischen Phase weiterverarbeitet werden, ohne vorher durch zeit- und kostenaufwendige Verfahrensschritte in Granulate o.ä. überführt werden müssen.

Als Aniontenside in Säureform werden bevorzugt ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Carbonsäuren, der Schwefelsäurehalbesten und der Sulfonsäuren, vorzugsweise aus der Gruppe der Fettsäuren, der Fettalkylschwefelsäuren und der Alkylarylsulfonsäuren, eingesetzt. Um ausreichende oberflächenaktive Eigenschaften aufzuweisen, sollten die genannten Verbindungen dabei über längerkettige Kohlenwasserstoffreste verfügen, also im Alkyl- oder Alkenylrest mindestens 6 C-Atome aufweisen. Üblicherweise liegen die C-Kettenverteilungen der Aniontenside im Bereich von 6 bis 40, vorzugsweise 8 bis 30 und insbesondere 12 bis 22 Kohlenstoffatome.

Carbonsäuren, die in Form ihrer Alkalimetallsalze als Seifen in Wasch- und Reinigungsmitteln Verwendung finden, werden technisch größtenteils aus nativen Fetten und Ölen durch Hydrolyse gewonnen. Während die bereits im vergangenen Jahrhundert durchgeführte alkalische Verseifung direkt zu den Alkalisalzen (Seifen) führte, wird heute großtechnisch zur Spaltung nur Wasser eingesetzt, das die Fette in Glycerin und die freien Fettsäuren spaltet. Großtechnisch angewendete Verfahren sind beispielsweise die Spaltung im Autoklaven oder die kontinuierliche Hochdruckspaltung. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Aniontensid in Säureform einsetzbare Carbonsäuren sind beispielsweise Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure usw.. Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Verbindung der Einsatz von Fettsäuren wie Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure) sowie der ungesättigten Spezies 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure (Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatreinsäure (Linolensäure). Aus Kostengründen ist es bevorzugt, nicht die reinen Spezies einzusetzen, sondern technische Gemische der einzelnen Säuren, wie sie aus der Fettspaltung zugänglich sind. Solche Gemische sind beispielsweise Koskosölfettsäure (ca. 6 Gew.-% C<sub>8</sub>, 6 Gew.-% C<sub>10</sub>, 48 Gew.-% C<sub>12</sub>, 18 Gew.-% C<sub>14</sub>, 10 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>18</sub>, 8 Gew.-% C<sub>18</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub>...), Palmkernölfettsäure (ca. 4 Gew.-% C<sub>8</sub>, 5 Gew.-% C<sub>10</sub>, 50 Gew.-% C<sub>12</sub>, 15 Gew.-% C<sub>14</sub>, 7 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>18</sub>, 15 Gew.-% C<sub>18</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub>...), Talgfettsäure (ca. 3 Gew.-% C<sub>14</sub>, 26 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>17</sub>, 17 Gew.-% C<sub>18</sub>, 44 Gew.-% C<sub>18</sub>, 3 Gew.-% C<sub>18</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub>...), gehärtete Talgfettsäure (ca. 2 Gew.-% C<sub>14</sub>, 28 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>17</sub>, 63 Gew.-% C<sub>18</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub>...), technische Ölsäure (ca. 1 Gew.-% C<sub>12</sub>, 3 Gew.-% C<sub>14</sub>, 5 Gew.-% C<sub>16</sub>, 6 Gew.-% C<sub>16</sub>, 1 Gew.-% C<sub>17</sub>, 2 Gew.-% C<sub>18</sub>, 70 Gew.-% C<sub>18</sub>, 10 Gew.-% C<sub>18</sub>, 0,5 Gew.-% C<sub>18</sub>...), technische Palmitin/Stearinsäure (ca. 1 Gew.-% C<sub>12</sub>, 2 Gew.-% C<sub>14</sub>, 45 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>17</sub>, 47 Gew.-% C<sub>18</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub>...) sowie Sojabohnenölfettsäure (ca. 2 Gew.-% C<sub>14</sub>, 15 Gew.-% C<sub>16</sub>, 5 Gew.-% C<sub>18</sub>, 25 Gew.-% C<sub>18</sub>, 45 Gew.-% C<sub>18</sub>, 7 Gew.-% C<sub>18</sub>...).

Schwefelsäurehalbester längerkettiger Alkohole sind ebenfalls Aniontenside in ihrer Säureform und im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzbar. Ihre Alkalimetall-, insbesondere Natriumsalze, die Fettalkoholsulfate, sind großtechnisch aus Fettalkoholen zugänglich, welche mit Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Amidosulfonsäure oder Schwefeltrioxid zu den betreffenden Alkylschwefelsäuren umgesetzt und nachfolgend neutralisiert werden. Die Fettalkohole werden dabei aus den betreffenden Fettsäuren bzw. Fettsäuregemischen durch Hochdruckhydrierung der Fettsäuremethylester gewonnen. Der mengenmäßig bedeutendste industrielle Prozeß zur Herstellung von Fettalkylschwefelsäuren ist die Sulfierung der Alkohole mit  $\text{SO}_3$ /Luft-Gemischen in speziellen Kaskaden-, Fallfilm- oder Röhrenbündelreaktoren.

Eine weitere Klasse von Aniontensidsäuren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden kann, sind die Alkyletherschwefelsäuren, deren Salze, die Alkylethersulfate, sich im Vergleich zu den Alkylsulfaten durch eine höhere Wasserlöslichkeit und geringere Empfindlichkeit gegen Wasserhärte (Löslichkeit der Ca-Salze) auszeichnen. Alkyletherschwefelsäuren werden wie die Alkylschwefelsäuren aus Fettalkoholen synthetisiert, welche mit Ethylenoxid zu den betreffenden Fettalkoholethoxylaten umgesetzt werden. Anstelle von Ethylenoxid kann auch Propylenoxid eingesetzt werden. Die nachfolgende Sulfonierung mit gasförmigem Schwefeltrioxid in Kurzzeit-Sulfierreaktoren liefert Ausbeuten über 98% an den betreffenden Alkyletherschwefelsäuren.

Auch Alkansulfonsäuren und Olefinsulfonsäuren sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Aniontenside in Säureform einsetzbar. Alkansulfonsäuren können die Sulfonsäuregruppe terminal gebunden (primäre Alkansulfonsäuren) oder entlang der C-Kette enthalten (sekundäre Alkansulfonsäuren), wobei lediglich die sekundären Alkansulfonsäuren kommerzielle Bedeutung besitzen. Diese werden durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation linearer Kohlenwasserstoffe hergestellt. Bei der Sulfochlorierung nach *Reed* werden n-Paraffine mit Schwefeldioxid und Chlor unter Bestrahlung mit UV-Licht zu den entsprechenden Sulfochloriden umgesetzt, die bei Hydrolyse mit Alkalien direkt die Alkansulfonate, bei Umsetzung mit Wasser die Alkansulfonsäuren, liefern. Da bei der Sulfochlorierung Di- und Polysulfochloride sowie Chlorkohlenwasserstoffe als Nebenprodukte der radikalischen Reaktion auftreten können, wird die Reaktion üblicherweise nur bis zu Umsetzungsgraden von 30% durchgeführt und danach abgebrochen.

Ein anderer Prozeß zur Herstellung von Alkansulfonsäuren ist die Sulfoxidation, bei der n-Paraffine unter Bestrahlung mit UV-Licht mit Schwefeldioxid und Sauerstoff umgesetzt werden. Bei dieser Radikalreaktion entstehen sukzessive Alkylsulfonylradikale, die mit Sauerstoff zu den Alkylpersulfonylradikalen weiter reagieren. Die Reaktion mit unumgesetztem Paraffin liefert ein Alkylradikal und die Alkylpersulfonsäure, welche in ein Alkylperoxysulfonylradikal und ein Hydroxylradikal zerfällt. Die Reaktion der beiden Radikale mit unumgesetztem Paraffin liefert die Alkylsulfonsäuren bzw. Wasser, welches mit Alkylpersulfonsäure und Schwefeldioxid zu Schwefelsäure reagiert. Um die Ausbeute an den beiden Endprodukten Alkylsulfonsäure und Schwefelsäure möglichst hoch zu



halten und Nebenreaktionen zu unterdrücken, wird diese Reaktion üblicherweise nur bis zu Umsetzungsgraden von 1% durchgeführt und danach abgebrochen.

Olefinsulfonate werden technisch durch Reaktion von  $\alpha$ -Olefinen mit Schwefeltrioxid hergestellt. Hierbei bilden sich intermediär Zwitterionen, welche sich zu sogenannten Sultonen cyclisieren. Unter geeigneten Bedingungen (alkalische oder saure Hydrolyse) reagieren diese Sultone zu Hydroxylalkansulfonsäuren bzw. Alkensäuren, welche beide ebenfalls als Anionensäuren eingesetzt werden können.

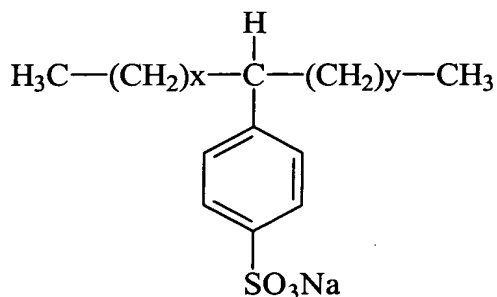
Alkylbenzolsulfonate als leistungsstarke anionische Tenside sind seit den dreißiger Jahren unseres Jahrhunderts bekannt. Damals wurden durch Monochlorierung von Kogasin-Fractionen und subsequente Friedel-Crafts-Alkylierung Alkylbenzole hergestellt, die mit Oleum sulfoniert und mit Natronlauge neutralisiert wurden. Anfang der fünfziger Jahre wurde zur Herstellung von Alkylbenzolsulfonaten Propylen zu verzweigtem  $\alpha$ -Dodecylen tetramerisiert und das Produkt über eine Friedel-Crafts-Reaktion unter Verwendung von Aluminiumtrichlorid oder Fluorwasserstoff zum Tetrapropylbenzol umgesetzt, das nachfolgend sulfoniert und neutralisiert wurde. Diese ökonomische Möglichkeit der Herstellung von Tetrapropylbenzolsulfonaten (TPS) führte zum Durchbruch dieser Tensidklasse, die nachfolgend die Seifen als Haupttensid in Wasch- und Reinigungsmitteln verdrängte.

Aufgrund der mangelnden biologischen Abbaubarkeit von TPS bestand die Notwendigkeit, neue Alkylbenzolsulfonate darzustellen, die sich durch ein verbessertes ökologisches Verhalten auszeichnen. Diese Erfordernisse werden von linearen Alkylbenzolsulfonaten erfüllt, welche heute die fast ausschließlich hergestellten Alkylbenzolsulfonate sind und mit dem Kurzzeichen ABS bzw. LAS belegt werden.

Lineare Alkylbenzolsulfonate werden aus linearen Alkylbenzolen hergestellt, welche wiederum aus linearen Olefinen zugänglich sind. Hierzu werden großtechnisch Petroleumfraktionen mit Molekularsieben in die n-Paraffine der gewünschten Reinheit aufgetrennt und zu den n-Olefinen dehydriert, wobei sowohl  $\alpha$ - als auch i-Olefine resultieren. Die entstandenen Olefine werden dann in Gegenwart saurer Katalysatoren mit Benzol zu den Alkylbenzolen umgesetzt, wobei die Wahl des Friedel-Crafts-Katalysators einen Einfluß auf die Isomerenverteilung der entstehenden linearen Alkylbenzole hat: Bei Verwendung von Aluminiumtrichlorid liegt der Gehalt der 2-Phenyl-Isomere in der Mischung mit den 3-, 4-, 5- und anderen Isomeren bei ca. 30 Gew.-%, wird hingegen Fluorwasserstoff als Katalysator eingesetzt, läßt sich der Gehalt an 2-Phenyl-Isomer auf ca. 20 Gew.-% senken. Die Sulfonierung der linearen Alkylbenzole schließlich gelingt heute großtechnisch mit Oleum, Schwefelsäure oder gasförmigem Schwefeltrioxid, wobei letzteres die weitaus größte Bedeutung hat. Zur Sulfonierung werden spezielle Film- oder Rohrbündelreaktoren eingesetzt, die als

Produkt eine 97 Gew.-%ige Alkylbenzolsulfonsäure (ABSS) liefern, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Aniontensidsäure einsetzbar ist.

Durch Wahl des Neutralisationsmittels lassen sich aus den ABSS die unterschiedlichsten Salze, d.h. Alkylbenzolsulfonate, gewinnen. Aus Gründen der Ökonomie ist es hierbei bevorzugt, die Alkalimetallsalze und unter diesen bevorzugt die Natriumsalze der ABSS herzustellen und einzusetzen. Diese lassen sich durch die allgemeine Formel I beschreiben:



(I),

in der die Summe aus x und y üblicherweise zwischen 5 und 13 liegt. Erfindungsgemäß bevorzugt als Aniontensid in Säureform sind C<sub>8-16</sub>-, vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonsäuren. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung weiterhin bevorzugt, C<sub>8-16</sub>-, vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonsäuren einzusetzen, die sich von Alkylbenzolen ableiten, welche einen Tetralingehalt unter 5 Gew.-%, bezogen auf das Alkylbenzol, aufweisen. Weiterhin bevorzugt ist es, Alkylbenzolsulfonsäuren zu verwenden, deren Alkylbenzole nach dem HF-Verfahren hergestellt wurden, so daß die eingesetzten C<sub>8-16</sub>-, vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonsäuren einen Gehalt an 2-Phenyl-Isomer unter 22 Gew.-%, bezogen auf die Alkylbenzolsulfonsäure, aufweisen.

Die vorstehend genannten Aniontenside in ihrer Säureform können alleine oder in Mischung miteinander eingesetzt werden. Es ist aber auch möglich und bevorzugt, daß dem Aniontensid in Säureform vor der Überführung in die viskoelastische Phase weitere, vorzugsweise saure, Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der umzusetzenden Mischung, zugemischt werden.

Als saure Reaktionspartner eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung neben den "Tensidsäuren" auch die genannten Fettsäuren, Phosphonsäuren, Polymersäuren oder teilneutralisierte Polymersäuren sowie "Buildersäuren" und "Komplexbuildersäuren" (Einzelheiten später im Text) alleine sowie in beliebigen Mischungen. Als Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln bieten sich vor allem saure Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe an, also beispielsweise Phosphonsäuren, welche in neutralisierter Form (Phosphonate) als Inkrustationsinhibitoren Bestandteil vieler

Wasch- und Reinigungsmittel sind. Auch der Einsatz von (teilneutralisierten) Polymersäuren wie beispielsweise Polyacrylsäuren, ist erfindungsgemäß möglich. Es ist aber auch möglich, säurestabile Inhaltsstoffe mit der Aniontensidsäure zu vermischen. Hier bieten sich beispielsweise sogenannte Kleinkomponenten an, welche sonst in aufwendigen weiteren Schritten zugegeben werden müßten, also beispielsweise optische Aufheller, Farbstoffe usw., wobei im Einzelfall die Säurestabilität zu prüfen ist.

Erfindungsgemäß enthält die viskoelastische Phase bezogen auf ihr Gewicht 40 bis 85 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat(e). Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, deren viskoelastische Phase bezogen auf ihr Gewicht 50 bis 82,5 Gew.-% und insbesondere 60 bis 80 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat(e) enthält.

Die neutralisierte Form kann dabei direkt bei der Bildung der viskoelastischen Phase erzeugt werden, indem man entsprechende Mengen an Aniontensidsäure, Wasser und Neutralisationsmittel sowie optional weiteren Inhaltsstoffen vermischt. Dabei erhöht sich die Temperatur, und die Mischung ist bei dieser Temperatur gut verarbeitbar. Beim Erkalten bildet sich die viskoelastische Phase aus, die sich durch Handhabungsstabilität, Lagerfähigkeit und gute Löslichkeit auszeichnet.

In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthält die viskoelastische Phase zusätzlich Niotenside. Bei erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörpern für das maschinelle Geschirrspülen sind dies im Regelfall die einzigen Tenside, da die vorstehend genannten Aniontenside wegen ihres Schaumverhaltens in Geschirrspülmaschinen unerwünscht sind. Generell sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen die viskoelastische Phase bezogen auf ihr Gewicht 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 1 bis 10 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) enthält.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole

mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $RO(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

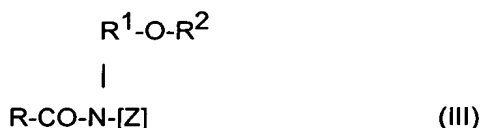
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel II,



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel III,



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die anionische(s) und nichtionische(s) Tensid(e) enthalten, wobei anwendungstechnische Vorteile aus bestimmten Mengenverhältnissen, in denen die einzelnen Tensidklassen eingesetzt werden, resultieren können.

So sind beispielsweise Wasch- und Reinigungsmittelformkörper besonders bevorzugt, bei denen das Verhältnis von Aniontensid(en) zu Niotensid(en) zwischen 10:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 7,5:1 und 1:5 und insbesondere zwischen 5:1 und 1:2 beträgt. Bevorzugt sind auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Tensid(e), vorzugsweise anionische(s) und/oder nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 12,5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.

Es kann aus anwendungstechnischer Sicht Vorteile haben, wenn bestimmte Tensidklassen in einigen Phasen der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper oder im gesamten Formkörper, d.h. in allen Phasen, nicht enthalten sind. Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher vor, daß mindestens eine Phase der Formkörper frei von nichtionischen Tensiden ist.

Umgekehrt kann aber auch durch den Gehalt einzelner Phasen oder des gesamten Formkörpers, d.h. aller Phasen, an bestimmten Tensiden ein positiver Effekt erzielt werden. Das Einbringen der

oben beschriebenen Alkylpolyglycoside hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, so daß Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Phase der Formkörper Alkylpolyglycoside enthält.

Ähnlich wie bei den nichtionischen Tensiden können auch aus dem Weglassen von anionischen Tensiden aus einzelnen oder allen Phasen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper resultieren, die sich für bestimmte Anwendungsgebiete besser eignen. Es sind daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper denkbar, bei denen mindestens eine Phase der Formkörper frei von anionischen Tensiden ist.

Wie bereits erwähnt, beschränkt sich der Einsatz von Tensiden bei Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen vorzugsweise auf den Einsatz nichtionischer Tenside in geringen Mengen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Reinigungsmitteltabletten einzusetzende Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß sie Gesamtten-sidgehalte unterhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 4 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb von 3 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, aufweisen. Als Tenside werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise lediglich schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Vertreter aus den Gruppen der anionischen, kationischen oder amphoteren Tenside haben dagegen eine geringere Bedeutung. Mit besonderem Vorzug enthalten erfindungsgemäße Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle Geschirrspülen nichtionische Tenside, insbesondere nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Insbesondere bei erfindungsgemäßen Waschmittelformkörpern oder Reinigungsmittelformkörpern für das maschinelle Geschirrspülen ist es bevorzugt, daß die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein nichtionisches Tensid enthalten, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist, bevorzugt ein nichtionisches Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C. Bevorzugt einzusetzende nichtionische Tenside weisen Schmelzpunkte oberhalb von 25°C auf, besonders bevorzugt einzusetzende nichtionische Tenside haben Schmelzpunkte zwischen 25 und 60°C, insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C.

Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperaturhochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyäthylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüberhinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Äthylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C<sub>16-20</sub>-Alkohol), vorzugsweise einem C<sub>18</sub>-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Äthylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" (siehe oben) besonders bevorzugt.

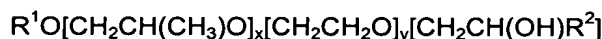
Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanoole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyäthylen-Polyoxypropylen Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise

mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzu eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent<sup>®</sup> SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

Ein weiter bevorzugtes Tensid läßt sich durch die Formel



beschreiben, in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht,  $R^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und  $x$  für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und  $y$  für einen Wert von mindestens 15 steht.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht,  $x$  für Werte zwischen 1 und 30,  $k$  und  $j$  für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert  $x \geq 2$  ist, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein.  $R^1$  und  $R^2$  sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest  $R^3$  sind H,  $-CH_3$  oder  $-CH_2CH_3$  besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für  $x$  liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls  $x \geq 2$  ist. Hierdurch kann die Alkylenoxeinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht



x beispielsweise für 3, kann der Rest  $R^3$  ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ( $R^3 = H$ ) oder Propylenoxid- ( $R^3 = CH_3$ ) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von  $k = 1$  und  $j = 1$  auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste  $R^1$  und  $R^2$  9 bis 14 C-Atome aufweisen,  $R^3$  für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Weitere Inhaltsstoffe, die Bestandteil der viskoelastischen Phase sein können (beispielsweise Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Farb- und Duftstoffe, optische Aufheller usw.) werden weiter unten beschrieben.

Aus Verbrauchersicht sind erfindungsgemäße Produkte, welche neben mindestens einer viskoelastischen Phase mindestens eine tablettierte Phase enthalten, besonders attraktiv, weshalb erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, die zusätzlich mindestens eine tablettierte Phase aufweisen, welche, bezogen auf ihr Gewicht, 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 75 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% Gerüststoff(e) enthält, bevorzugt sind.

Diese erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper enthalten zumindest in der tablettierte Phase Gerüststoffe, welche bevorzugt aus den Gruppen der Zeolithe, Silikate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Phosphate und Polymere stammen.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren  $(HPO_3)_n$  und Orthophosphorsäure  $H_3PO_4$  neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , existiert als Dihydrat (Dichte  $1,91 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $60^\circ$ ) und als Monohydrat (Dichte  $2,04 \text{ gcm}^{-3}$ ). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei  $200^\circ\text{C}$  in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), bei höherer Temperatur in Natriumtrimesphosphat ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ist ein weißes Salz der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt  $253^\circ$  [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat ( $\text{KPO}_3$ )<sub>x</sub>] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte  $2,066 \text{ gcm}^{-3}$ , Wasserverlust bei  $95^\circ$ ), 7 Mol. (Dichte  $1,68 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $48^\circ$  unter Verlust von 5  $\text{H}_2\text{O}$ ) und 12 Mol. Wasser (Dichte  $1,52 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $35^\circ$  unter Verlust von 5  $\text{H}_2\text{O}$ ), wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

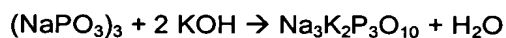
Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von  $1,62 \text{ gcm}^{-3}$  und einen Schmelzpunkt von  $73\text{--}76^\circ\text{C}$  (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) einen Schmelzpunkt von  $100^\circ\text{C}$  und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) eine Dichte von  $2,536 \text{ gcm}^{-3}$  aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte  $2,56 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt von  $1340^\circ$  und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in wasserfreier Form (Dichte  $2,534 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $988^\circ$ , auch  $880^\circ$  angegeben) und als Decahydrat (Dichte  $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $94^\circ$  unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf  $>200^\circ$  oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat),

$K_4P_2O_7$ , existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$  dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei  $25^\circ$  10,4 beträgt.

Durch Kondensation des  $NaH_2PO_4$  bzw. des  $KH_2PO_4$  entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat,  $Na_5P_3O_{10}$  (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6  $H_2O$  kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel  $NaO-[P(O)(ONa)-O]_n-Na$  mit  $n=3$ . In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei  $60^\circ$  ca. 20 g, bei  $100^\circ$  rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf  $100^\circ$  entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat,  $K_5P_3O_{10}$  (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%igen Lösung ( $> 23\% P_2O_5$ ,  $25\% K_2O$ ) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese Phosphate sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Weitere Inhaltsstoffe, die anstelle von oder zusätzlich zu Phosphaten in den Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern enthalten sein können, sind Carbonate und/oder Hydrogencarbonate, wobei die Alkalimetallsalze und darunter besonders die Kalium- und/oder Natriumsalze bevorzugt sind. Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper enthalten Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonate, besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen

von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf eine tablettierte Phase.

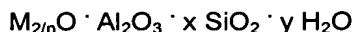
Weitere Inhaltsstoffe, die anstelle von oder zusätzlich zu den genannten Phosphaten und/oder Carbonaten/Hydrogencarbonaten in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern enthalten sein können, sind Silikate, wobei die Alkalimetallsilikate und darunter besonders die amorphen und/oder kristallinen Kalium- und/oder Natriumdisilikate bevorzugt sind.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper enthalten Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in Mengen von 3 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse der tablettierten Phase(n).

Ebenfalls als wichtige Komponente in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern geeignet sind Stoffe aus der Gruppe der Zeolithe. Insbesondere bei Waschmitteltabletten stellen diese Substanzen bevorzugte Gerüststoffe dar. Zeolithe weisen die allgemeine Formel



auf, in der M ein Kation der Wertigkeit n ist, x für Werte steht, die größer oder gleich 2 sind und y Werte zwischen 0 und 20 annehmen kann. Die Zeolithstrukturen bilden sich durch Verknüpfung von  $AlO_4$ -Tetraedern mit  $SiO_4$ -Tetraedern, wobei dieses Netzwerk von Kationen und Wassermolekülen besetzt ist. Die Kationen in diesen Strukturen sind relativ mobil und können in unterschiedlichen Graden durch andere Kationen ausgetauscht sein. Das interkristalline "zeolithische" Wasser kann je nach Zeolithtyp kontinuierlich und reversibel abgegeben werden, während bei einigen Zeolithtypen auch strukturelle Änderungen mit der Wasserabgabe bzw. -aufnahme einhergehen.

Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß sie Zeolith(e), vorzugsweise Zeolith A, Zeolith P, Zeolith X und Mischungen aus diesen, in Mengen von 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 3 bis 30 Gew.-%, enthalten.

Neben den genannten Bestandteilen Builder und Tensid, können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere in Wasch- und Reinigungsmittel übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Desintegrationshilfsmittel, Farbstoffe, Duftstoffe, optischen Aufheller, Enzyme, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten. Desintegrationshilfsmittel sind dabei besonders in tablettierte Phasen bevorzugte Inhaltsstoffe.

Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Gewicht der tablettierte Phase(n).

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-

Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, coganulierter oder kompaktierter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der tablettierte Phase(n).

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können darüberhinaus ein gasentwickelndes Brausesystem enthalten, das in eine oder mehrere der tablettierte Phasen inkorporiert wird. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Wasser Sauerstoff freisetzt. Üblicherweise besteht das gasfreisetzende Sprudelsystem jedoch seinerseits aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren. Während hier eine Vielzahl von Systemen denk- und ausführbar ist, die beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff freisetzen, wird sich das in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern eingesetzte Sprudelsystem sowohl anhand ökonomischer als auch anhand ökologischer Gesichtspunkte auswählen lassen. Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wäßrige Lösung Kohlendioxid freizusetzen.

Bei den Alkalimetallcarbonaten bzw. -hydrogencarbonaten sind die Natrium- und Kaliumsalze aus Kostengründen gegenüber den anderen Salzen deutlich bevorzugt. Selbstverständlich müssen nicht die betreffenden reinen Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate eingesetzt werden; vielmehr können Gemische unterschiedlicher Carbonate und Hydrogencarbonate aus waschtechnischem Interesse bevorzugt sein.

In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper werden als Brausesystem 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% eines Alkalimetallcarbonats oder -hydrogencarbonats sowie 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 12 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines Acidifizierungsmittels, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt.

Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalisalzen in wäßriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen als Acidifizierungsmittel im Brausesystem ein Stoff aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische aus diesen eingesetzt werden.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernden Verbindungen hat das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Dabei ist "Natriumpercarbonat" eine in unspezifischer Weise verwendete Bezeichnung für Natriumcarbonat-Peroxohydrate, welche streng genommen keine "Percarbonate" (also Salze der Perkohlensäure) sondern Wasserstoffperoxid-Addukte an Natriumcarbonat sind. Die Handelsware hat die durchschnittliche Zusammensetzung  $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$  und ist damit kein Peroxycarbonat. Natriumpercarbonat bildet ein weißes, wasserlösliches Pulver der Dichte  $2,14 \text{ g cm}^{-3}$ , das leicht in Natriumcarbonat und bleichend bzw. oxidierend wirkenden Sauerstoff zerfällt.

Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthalimidopersäure oder

Diperdodecandisäure. Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so daß reine Bleichmitteltabletten herstellbar sind. Sollen solche Bleichmitteltabletten zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist eine Kombination von Natriumpercarbonat mit Natriumsesquicarbonat bevorzugt, unabhängig davon, welche weiteren Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind. Werden Reinigungs- oder Bleichmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaliminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonylamidoperadipinsäure und N-nonylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassyssäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in Formkörpern für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren eingearbeitet werden. Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, sind beispielsweise Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylmethylendiamin (TAED), Tetraacetylhydantoin (TAMD) und Tetraacetylhexylendiamin (TAHD), aber auch Pentaacetylglucose (PAG), 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und Isatosäureanhydrid (ISA).

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls



substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

Weiter bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle Geschirrspülen sind dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Phase Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, besonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse, enthält.

Die genannten Korrosionsinhibitoren können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine ebenfalls eingearbeitet werden, wobei im Bereich des maschinellen Geschirrspülens Silberschutzmittel eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüberhinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Werden Korrosionsschutzmittel in mehrphasigen Formkörpern eingesetzt, so ist es bevorzugt, diese von den Bleichmitteln zu trennen. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, bei denen eine der Phasen Bleichmittel enthält, während ein anderer Korrosionsschutzmittel enthält, sind demnach bevorzugt.

Auch die Trennung der Bleichmittel von anderen Inhaltsstoffen kann vorteilhaft sein. Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, bei denen eine der Phasen Bleichmittel enthält, während eine andere Enzyme enthält, sind ebenfalls bevorzugt. Als Enzyme kommen dabei insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche

bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

In Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen werden naturgemäß andere Enzyme eingesetzt, um den unterschiedlichen behandelten Substraten und Verschmutzungen Rechnung zu tragen. Hier kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Verschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Phase, in der sie eingesetzt werden, betragen.

Weitere Inhaltsstoffe, die Bestandteil einer oder mehrerer Phase(n) sein können, sind beispielsweise Cobuilder, Farbstoffe, optische Aufheller, Duftstoffe, soil-release-Verbindungen, soil-repellents, Antioxidantien, Fluoreszenzmittel, Schauminhibitoren, Silikon- und/oder Paraffinöle, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungshibitoren, Waschkraftverstärker usw.. Diese Stoffe werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gel-permeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Blei-

che enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper zu verbessern, können sie ganz oder teilweise mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Besondere optische Effekte lassen sich dabei erreichen, wenn bei Formkörpern aus mehreren Phasen die einzelnen Phasen unterschiedlich eingefärbt sind. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den behandelten Substraten wie beispielsweise Textilfasern oder Geschirrtellen, um diese nicht anzufärben.

Bevorzugt für den Einsatz in erfindungsgemäßen Waschmittelformkörpern sind alle Färbemittel, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den textilen Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunstfasern aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten Basacid® Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan® Blau, werden

typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den oben genannten Pigmosol®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können einen oder mehrere optische(n) Aufheller enthalten. Diese Stoffe, die auch "Weißtöner" genannt werden, werden in modernen Waschmittel eingesetzt, da sogar frisch gewaschene und gebleichte weiße Wäsche einen leichten Gelbstich aufweist. Optische Aufheller sind organische Farbstoffe, die einen Teil der unsichtbaren UV-Strahlung des Sonnenlichts in längerwelliges blaues Licht umwandeln. Die Emission dieses blauen Lichts ergänzt die "Lücke" im vom Textil reflektierten Licht, so daß ein mit optischem Aufheller behandeltes Textil dem Auge weißer und heller erscheint. Da der Wirkungsmechanismus von Aufhellern deren Aufziehen auf die Fasern voraussetzt, unterscheidet man je nach "anzufärbenden" Fasern beispielsweise Aufheller für Baumwolle, Polyamid- oder Polyesterfasern. Die handelsüblichen für die Inkorporation in Waschmittel geeigneten Aufheller gehören dabei im wesentlichen fünf Strukturgruppen an der Stilben-, der Diphenylstilben-, der Cumarin-Chinolin-, der Diphenylpyrazolingruppe und der Gruppe der Kombination von Benzoxazol oder Benzimidazol mit konjugierten Systemen. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis[(4-anilino-6-morpholino-s-triazin-2-yl)amino]-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung des Produkts ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie



Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt der erfindungsgemäß hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper an Duftstoffen bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung. Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolteterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Als Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäß hergestellten Mitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasser-

lösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt

Da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern eigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die erfindungsgemäß hergestellten Mittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylestern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die erfindungsgemäß hergestellten Mittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Mitteln und/oder den behandelten Textilien zu verhindern, können die Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den erfindungsgemäß hergestellten Mitteln zusätzlich beigefügt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Molekülliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen.

Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten Textilien können in den erfindungsgemäß hergestellten Mitteln beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der Mittel durch ihre schauminhibierenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 Centistokes, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

Schließlich können die erfindungsgemäß hergestellten Mittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

Bei allen vorstehend genannten Inhaltsstoffen können vorteilhafte Eigenschaften daraus resultieren, sie von anderen Inhaltsstoffen zu trennen bzw. sie mit bestimmten anderen Inhaltsstoffen gemeinsam zu konfektionieren. Bei mehrphasigen Formkörpern können die einzelnen Phasen auch einen unterschiedlichen Gehalt an demselben Inhaltsstoff aufweisen, wodurch Vorteile erzielt werden können.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper lösen sich im Wasch- bzw. Reinigungsgang vollständig auf, wobei es – wie oben erwähnt – Vorteile haben kann, wenn die unterschiedlichen Regionen unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hier kann beispielsweise durch Härte und/oder Gehalt einzelner tablettierter Phasen an Desintegrationshilfsmittel die viskoelastische Phase zeitlich deutlich vor der/den tablettierte(n) Phase(n) in Lösung gehen. Bedingt durch die unterschiedlichen Lösegeschwindigkeiten können neben der Freisetzung bestimmter Inhaltsstoffe zu bestimmten Zeitpunkten auch die Eigenschaften der Wasch- oder Reinigungsflotte gezielt verändert werden. So sind beispielsweise Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der pH-Wert einer 1 Gew.-%-igen Lösung in Wasser im Bereich von 8 bis 12, vorzugsweise von 9 bis 11 und insbesondere von 9,5 bis 10, liegt.

Aus ästhetischen Gründen und wegen der besseren Handhabbarkeit sind erfindungsgemäße Formkörper bevorzugt, bei denen die viskoelastische Phase von zwei tablettierten Phasen umgeben ist. Hier bietet sich insbesondere der Schichtaufbau an. Im einfachsten Falle besitzt ein solcher bevorzugter erfindungsgemäßer Formkörper die Form einer Dreischichttablette, deren äußere Schichten tablettiert sind, während die mittlere Schicht die viskoelastische Phase ist. Selbstverständlich können die äußeren "Deckel" auch aus mehrschichtigen Tabletten bestehen, und auch die viskoelastische Phase kann aus mehreren – gegebenenfalls unterschiedlich zusammengesetzten - viskoelastischen Phasen zusammengesetzt sein. Hier sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die zwei tabletтиerte Phasen aufweisen, welche die Form von Schichten besitzen, wobei die viskoelastische Phase als dritte Schicht zwischen den tablettierten Schichten lokalisiert ist.

Die Tablettierbarkeit der tablettierten Phasen sowie ihr Härte/Löslichkeitsprofil lassen sich verbessern, wenn ihr Tensidgehalt möglichst gering gehalten wird. Hier sind solche Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper aus tablettierten und viskoelastischen Anteilen bevorzugt, bei denen die tablettierte(n) Phase(n), jeweils bezogen auf ihr Gewicht, weniger als 15 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-% und insbesondere kein(e) Tensid(e) enthalten.

Optisch besonders reizvoll ist die Ausgestaltung der vorstehend beschriebenen Dreischichttablette, wenn die viskoelastische Schicht das 0,1- bis 0,6-fache, vorzugsweise das 0,15 bis 0,5-fache und d insbesondere das 0,2- bis 0,4-fache der gesamten Tablettenhöhe ausmacht.

Das Vorgemisch kann wie vorstehend beschrieben aus den unterschiedlichsten Substanzen zusammengesetzt sein. Unabhängig von der Zusammensetzung der in Verfahrensschritt a) zu verpressenden Vorgemische können physikalische Parameter der Vorgemische so gewählt werden, daß vorteilhafte Formkörpereigenschaften resultieren.

Zur Herstellung der tablettierten Phase(n) werden partikelförmige Vorgemische in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Parti-

kel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemisches. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen wegbeefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenter Scheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenter Scheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Bei Exzenterpressen wird der Unterstempel während des Preßvorgangs im Regelfall nicht bewegt. Eine Folge hiervon ist, daß die resultierende Tablette einen Härtegradienten aufweist, d.h. in den Bereichen, die dem Oberstempel näher lagen, härter ist als in den Bereichen, die dem Unterstempel näher lagen. Solche Tabletten werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise so ausgerichtet, daß die "weichere" Seite innen liegt, d.h. in Kontakt mit der viskoelastischen Phase tritt. Die "harte" Seite liegt dann außen und bewirkt eine hohe Stabilität. Auf diese Weise können mit insgesamt verringerten Preßkräften stabile und schnelllösliche Tabletten erhalten werden.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizentisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizentisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel auf-

gebaut werden kann. Der Matrizentisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeigehen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punktabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punktabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Selbstverständlich lassen sich die "Deckel" im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls mehrphasig, insbesondere mehrschichtig, ausgestalten. So ist es beispielsweise möglich, zweischichtige Tabletten als "Deckel" einzusetzen, wobei die Schicht der jeweiligen Zweischichttablette, welche Kontakt zur viskoelastischen Phase besitzt, in ihrer Zusammensetzung und Dicke auch als "Sperrschicht" gewählt werden kann, welche eine Penetration von Inhaltsstoffen aus der bzw. in die viskoelastische(n) Phase verhindert.

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen oder der Dosierkammer handelsüblicher Geschirrspülmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflösen, bzw. von wo aus sie während des Reinigungsvorgangs freigesetzt werden. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper über Dosierhilfen problemlos möglich.

Nach dem Verpressen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

Hierin steht  $\sigma$  für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

**Beispiele:**

Zur Herstellung erfindungsgemäßer viskoelastischer Phasen wurden folgende Rohstoffe miteinander vermischt:

	E1	E2	E3
Alkylbenzolsulfonsäure (Alicronsäure)	76,63	67,90	58,20
Niotenside	0,00	0,00	10,00
Cobuilder	0,00	0,00	0,54
NaOH	10,50	15,00	12,20
Salze/Spuren	2,37	2,10	1,86
Verdicker*	0,00	0,00	5,00
H <sub>2</sub> O	10,50	15,00	12,20

Hierbei entstanden viskoelastische Phasen der folgenden Zusammensetzung

	E1	E2	E3
Na-ABS	81,88	72,55	62,19
Niotenside	0,00	0,00	10,00
Cobuilder	0,00	0,00	0,54
NaOH	0,95	6,54	4,95
Salze/Spuren	2,37	2,10	1,86
Verdicker*	0,00	0,00	5,00
H <sub>2</sub> O	14,80	18,81	15,46

\* Talgalkohol (Dehydol® TA 30)

Der Speicher- und der Verlustmodul der erfindungsgemäßen viskoelastischen Phasen gehen aus der nachstehenden Tabelle hervor (Messung mit dem Rheometer UDS 2000 von Paar Physika nach dem Meßsystem Platte-Platte 25 mm, 2 mm Spalt, bei 20°C).

	E1	E2	E3
Speichermodul [Pa]	82.000	64.000	240.000
Verlustmodul [Pa]	15.000	15.000	80.000

Die viskoelastischen Phasen sind stabil, gut lagerfähig und in kaltem und warmem Wasser gut löslich.



Erfindungsgemäße Dreischichttabletten lassen sich herstellen, indem die o.g. viskoelastischen Phasen zwischen zwei mittels Preßtechnologie hergestellte Tabletten"deckel" plaziert werden. Rahmenrezepturen für solche Tablettendeckel sind beispielsweise (jeweils bezogen auf die Masse der tablettierte Phase):

Schichtsilikate/Wassergläser	3 – 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 25 Gew.-%
Soda/Pottasche	0 – 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%
Bicarbonate	0 – 30 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%
Na-Citrat/Citronensäure	0 – 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%
Cobuilder	0 – 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%
Bleichmittel	0 – 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%
Bleichaktivatoren	0 – 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%
Parfümöl	0,1 – 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-%
optische Aufheller	0 – 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%
Schauminhibitoren	0 – 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 4 Gew.-%
Soil Repellent	0 – 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gew.-%
Enzyme	0 – 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-%
Desintegrationshilfsmittel	0 – 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-%

Auch die unterschiedliche Aufteilung von Inhaltsstoffen auf die beiden tablettierte Phasen kann vorteilhaft sein. Werden zwei unterschiedlich zusammengesetzte "Deckel" hergestellt, so sind folgende Rahmenrezepturen bevorzugt:

	tablettierte Phase 1		tablettierte Phase 2	
	(Min in %)	(Max in %)	(Min in %)	(Max in %)
Schichtsilikate/Wassergläser	4,00	30,00	0,00	30,00
Soda/Pottasche	0,00	25,00	10,00	30,00
Cobuilder	0,00	10,00	0,00	10,00
Parfümöl	0,10	1,00	0,10	1,00
Percarbonate	10,00	50,00	0,00	15,00
TAED	0,00	7,00	3,00	18,00
Bicarbonate	0,00	30,00	0,00	30,00
Na-Citrat/Citronensäure	0,00	10,00	0,00	10,00
Sulfate wfr./ div.Füllstoffe	0,00	10,00	0,00	10,00
Aufheller	0,00	0,70	0,00	0,70
Entschäumer-Compound	0,00	6,00	0,00	6,00
Soil Repellent	0,00	3,00	0,00	3,00
Enzyme	0,00	5,00	0,00	5,00
Abpuderungsmittel u. Farbpuder	0,00	3,00	0,00	3,00
Feststoff-haltiges Sprengmittel	3,00	10,00	3,00	10,00

Bezogen auf die Gesamtablette sind folgende Mengen bevorzugt:

	(Min in %)	(Max in %)
Schichtsilikate/Wassergläser	2,50	30,00
Soda/Pottasche	5,00	27,50
Cobuilder	0,00	10,00
Parfümöl	0,10	1,00
Percarbonate	5,00	32,50
TAED	1,50	12,50
Bicarbonate	0,00	30,00
Na-Citrat/Citronensäure	0,00	10,00
Sulfate wfr./ div.Füllstoffe	0,00	10,00
Aufheller	0,00	0,70
Entschäumer-Compound	0,00	6,00
Soil Repellent	0,00	1,50
Enzyme	0,00	5,00
Abpuderungsmittel u. Farbpuder	0,00	3,00
Feststoff-haltiges Sprengmittel	3,00	10,00

**Patentansprüche:**

1. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, umfassend eine viskoelastische Phase, deren Speichermodul zwischen 40.000 und 800.000 Pa beträgt.
2. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Speichermodul der viskoelastischen Phase 50.000 bis 750.000 Pa, vorzugsweise 60.000 bis 700.000 Pa, besonders bevorzugt 70.000 bis 650.000 Pa und insbesondere 80.000 bis 600.000 Pa beträgt.
3. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Speichermodul der viskoelastischen Phase mindestens doppelt so groß, vorzugsweise mindestens viermal so groß ist wie das Verlustmodul.
4. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Phasenverschiebung der viskoelastischen Phase 0 bis 30°, vorzugsweise 0 bis 20° und insbesondere  $\leq 17^\circ$  beträgt.
5. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die viskoelastische Phase bezogen auf ihr Gewicht 40 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 85 Gew.-% und insbesondere 65 bis 82 Gew.-% Tensid(e) enthält.
6. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die viskoelastische Phase bezogen auf ihr Gewicht 40 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 82,5 Gew.-% und insbesondere 60 bis 80 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat(e) enthält.
7. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die viskoelastische Phase bezogen auf ihr Gewicht 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 1 bis 10 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) enthält.
8. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich mindestens eine tablettierte Phase aufweist, welche, bezogen auf ihr Gewicht, 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 75 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% Gerüststoff(e) enthält.
9. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß er zwei tablettierte Phasen aufweist, welche die Form von Schichten besitzen, wobei die viskoelastische Phase als dritte Schicht zwischen den tablettierte Schichten lokalisiert ist.

10. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die tablettierte(n) Phase(n), jeweils bezogen auf ihr Gewicht, weniger als 15 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-% und insbesondere kein(e) Tensid(e) enthalten.
11. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper ("Dreischichttablette") nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die viskoelastische Schicht das 0,1- bis 0,6-fache, vorzugsweise das 0,15 bis 0,5-fache und insbesondere das 0,2- bis 0,4-fache der gesamten Tablettenhöhe ausmacht.

**Zusammenfassung:**

**“Waschmittelformkörper mit viskoelastischer Phase”**

Es werden Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper offenbart, die eine viskoelastische Phase besitzen, deren Speichermodul zwischen 40.000 und 800.000 Pa beträgt.